Über die Konstitution einiger Hydrazin-Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Curt v. Sinner

aus Bern.

Straßburg i. E.
Druck von M. DuMont Schauberg
1916.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für sein stets bereites Interesse und seine mannigfache Förderung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548024_0036

Theoretischer Teil.

I.

Das Gebiet der Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf Aldehyde und Ketone ist von Curtius und seinen Schülern ausführlich erforscht worden.

Aldehyde haben, wie das bei allen anderen Reaktionen ganz allgemein der Fall ist, auch gegen Hydrazin eine wesentlich höhere Reaktionsfähigkeit als Ketone. So gehen die primär entstehenden Aldehydhydrazone in den meisten Fällen spontan unter Hydrazinabspaltung in die Aldazine über:

$$2\ R{-}\overset{H}{C}{=}N{-}NH_2 \longrightarrow R{-}\overset{H}{C}{=}N{-}N{=}\overset{H}{C}{-}R + H_2N{-}NH_2$$

Bei den Ketonen bleibt die Reaktion leicht beim Ketohydrazon

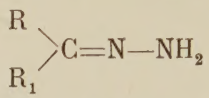
$$\begin{matrix} R \\ \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}NH_2$$

stehen, welches erst beim Erhitzen mit einem zweiten Molekül Keton in das Ketazin

$$\begin{matrix} R \\ \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}N{=}C\!<\!\begin{matrix} R \\ \\ R_1 \end{matrix}$$

übergeführt wird.

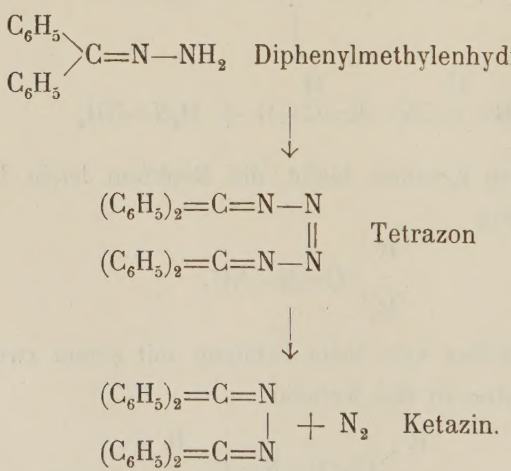
Für die Hydrazone erwies sich die Formulierung



als die durch die Eigenschaften und Umsetzungen dieser Klasse gegebene.

Jedoch zeigten die Hydrazone gewisser o-Diketone, wie Benzil, und α-Ketonsäureester, wie Brenztraubensäure ein von dem der normalen Hydrazone anscheinend abweichendes Verhalten, was Curtius[1]) veranlaßte, ihnen eine andere Konstitution zuzuschreiben. Hauptsächlich bestimmend war dabei der verschiedene Verlauf der Oxydation dieser Verbindungen.

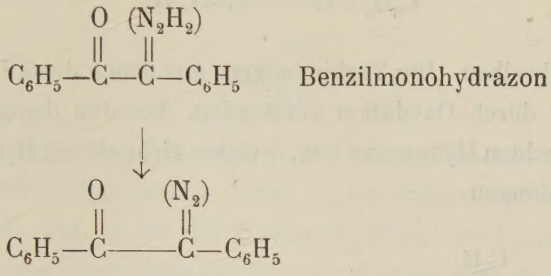
Normale Hydrazone werden durch Schütteln mit Quecksilberoxyd in Azine übergeführt, wobei als Zwischenstufe sehr labile Verbindungen entstehen, die von Curtius und Rauterberg[2]) als Tetrazone aufgefaßt wurden:



[1]) J. pr. **44**, 161, 544; B **22**, 2161; B **23**, 3036.

[2]) J. pr. **44**, 192.

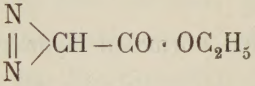
Die Hydrazone des Benzils[1]) und des Brenztraubensäureesters[2]) dagegen geben bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd einfach ihren Hydrazin-Wasserstoff ab und liefern dabei monomolekulare, ziemlich beständige Verbindungen z. B.:



Benzilmonohydrazon

Diese als Diazokörper anzusprechenden Verbindungen zeigten eine große Ähnlichkeit mit den von Curtius entdeckten und erforschten Diazofettsäureestern, sodaß es nahe lag, ihnen eine analoge Konstitution zuzuschreiben.

Curtius[3]) hatte dem Diazoessigester die Konstitution



gegeben, indem er annahm, daß in ihm die beiden Stickstoffatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom und unter sich doppelt gebunden seien.

An dieser Formulierung wurde auch für das später entdeckte Diazomethan und die ganze von ihm abzuleitende Körperklasse der fetten Diazoverbindungen festgehalten.

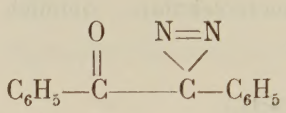
---

[1]) J. pr. **44**, 171.

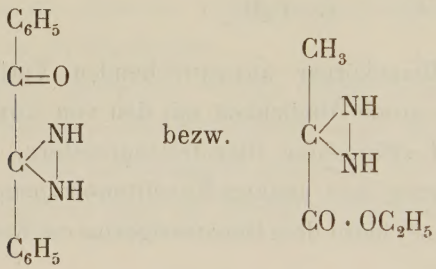
[2]) J. pr. **44**, 559.

[3]) J. pr. **39**, 110.

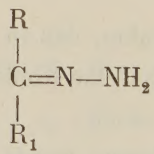
Als nun Curtius durch Oxydation der oben erwähnten Hydrazone offenbar Diazokörper erhielt, zögerte er nicht, auch ihnen die zyklische Struktur



zuzuschreiben. Die Verbindungen, aus denen diese Diazokörper durch Oxydation entstanden, konnten demgemäß keine echten Hydrazone sein, wurden vielmehr als Hydraziverbindungen



in Gegensatz zu den normalen Hydrazonen vom Typus

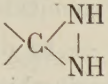


gestellt.

So stützte die Entdeckung dieser Ketazokörper anscheinend die Theorie von der ringförmigen Struktur des Diazomethans und seiner Abkömmlinge, während sie eigentlich nur zeigte, daß diese Verbindungen alle eine analoge Konstitution besitzen.

Curtius sagt[1]): «Da nun die Ketazokörper zweifellos die Gruppe

besitzen, weil diese aus der Gruppe



durch Oxydation hervorgeht, und diese Substanzen den Diazofettsäureestern in ihren Eigenschaften vollkommen ähnlich sind, so ist durch diese Synthese der Ketazoverbindungen umgekehrt der Beweis erbracht, daß die Diazofettsäuren in der Tat die von mir postulierte Konstitution, d. h. die an ein und demselben Kohlenstoffatom gebundene Azogruppe besitzen».

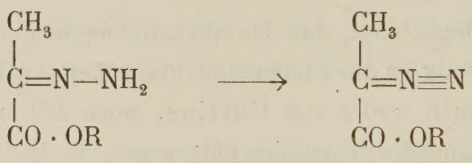
Die Möglichkeit, daß das Stickstoffdoppelatom anders als ringförmig an das Kohlenstoffatom gekettet sein könne, wurde jedoch weder von Curtius, noch bis in neuere Zeit überhaupt der Diskussion unterzogen, da die Curtiussche Formel mit den Eigenschaften der fraglichen Verbindungen gut übereinzustimmen schien. So wurde bisher allgemein in den Diazoverbindungen der Fettreihe eine ringförmige Struktur als bestehend betrachtet. Diese Annahme schließt in sich, daß diese Diazoverbindungen die Doppelbindung N=N enthalten; damit würden die aliphatischen Diazoverbindungen genaue Analoga der Diazosalze, denen zur Zeit der Curtiusschen Untersuchungen allgemein die Kekulésche Formulierung, z. B.

C_6H_5—N=N—Cl zuerteilt wurde.

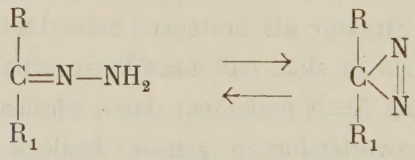
[1]) B 22, 2164.

Es fragte sich nun, ob wirklich zwingende Gründe vorliegen, die Hydrazone in zwei konstitutionell von einander verschiedene Klassen zu scheiden. Das für die Hydraziformel geltend gemachte Material schien Herrn Prof. Thiele durchaus nicht beweisend zu sein. Die experimentell schwer zugängliche Frage der Oxydationsvorgänge war noch nicht genügend geklärt, und andere vorgebrachte Argumente, — so die geminderte Kondensationsfähigkeit der Hydraziverbindungen gegen Carbonyl[1]) — schienen weniger prinzipielle, als graduelle Unterschiede zu bedeuten.

Gelang es aber zu beweisen, daß die vermeintlichen Hydraziverbindungen echte Hydrazone sind, so mußte man den aus ihnen entstehenden monomolekularen Oxydationsprodukten eine offene Diazoniumformel zuerkennen:



da bei dem reversiblen Vorgang eine Umlagerung der offenen in die Ringform und umgekehrt nach dem Schema



nicht anzunehmen ist.

Diese Erkenntnis müßte aber gleichzeitig die Auffassung über die Konstitution der ganzen Klasse der

[1]) J. pr. 44, 170.

aliphatischen Diazoverbindungen ändern, und würde die große Wahrscheinlichkeit der offenen Diazoniumformel auch für das Diazomethan

$$CH_2{=}N{\equiv}N$$

den Diazoessigester

$$N{\equiv}N{=}CH{-}CO \cdot OC_2H_5$$

und sämtliche Derivate ergeben.

Ganz entsprechend waren dann nach Herrn Prof. Thieles Ansicht Stickstoffwasserstoffsäure und Azide als

$$HN{=}N{\equiv}N \text{ und } RN{=}N{\equiv}N$$

aufzufassen, und selbst das Stickoxydul konnte dann formuliert werden:

$$O{=}N{\equiv}N$$ [1])

Diese Überlegungen Herrn Prof. Thieles waren der Anstoß zu vorliegender Arbeit, und es sollte zunächst ein Konstitutionsbeweis für die Hydrazinverbindungen des Brenztraubensäureesters und des Benzils versucht werden.

Während ich mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt war, erschien eine Notiz von Angeli,[2]) der in einer Fußnote zu einer andern Abhandlung für die aliphatischen Diazoverbindungen die Möglichkeit der oben erwähnten Diazoniumformel erwähnte, ohne dies irgendwie zu begründen. Angeli sagt dabei nur, daß die offene Formel der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazomethans deren Additionsprozesse besser widerspiegeln würde.

---

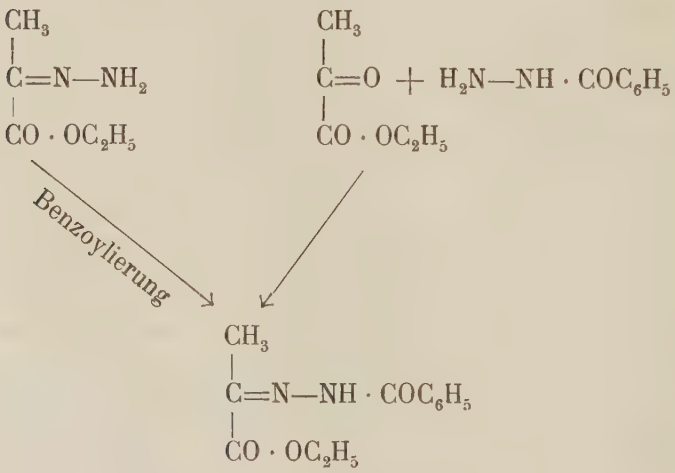
[1]) Vgl. A **296**, 102, Fußnote.

[2]) R. A. L. **20** I, 626.

Wenig später veröffentlichten Staudinger und Kupfer[1]) eine Abhandlung, die eigentlich das gesuchte experimentelle Material enthielt, ohne daß aber die Autoren die möglichen Schlüsse zogen. Diese wurden daraufhin von Thiele[2]) ausgesprochen und begründet.

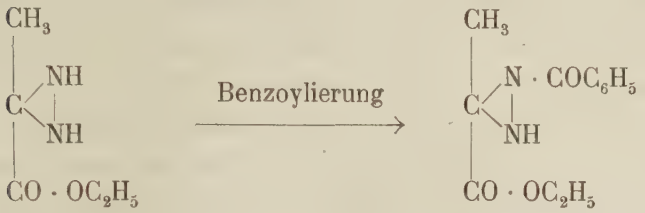
Unterdessen wurden unsere Versuche fortgesetzt und führten schließlich zu einem eindeutigen Beweis für die Hydrazon-Struktur der Benzilverbindungen, nachdem die Lösung der Frage bei den Brenztraubensäure-Derivaten nicht geglückt war.

Unsere Versuche waren dahin gegangen, in das Hydrazineinwirkungsprodukt des Brenztraubensäureäthylesters eine Benzoylgruppe einzuführen. Liegt ein echtes Hydrazon vor, so mußte die entstehende Verbindung identisch sein mit dem von Curtius und Struve[3]) aus Brenztraubensäureäthylester und Benzhydrazid dargestellten Kondensationsprodukt:



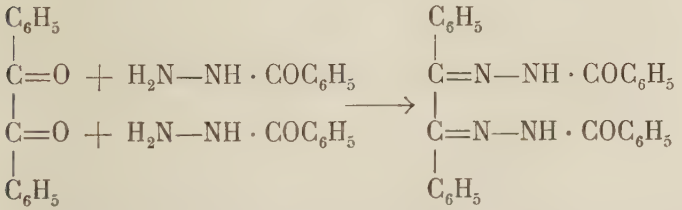
[1]) B 44, 2197.
[2]) B 44, 2522.
[3]) J. pr. 50, 308.

Die nach Curtius vorliegende Hydraziverbindung hätte dagegen zu einem Isomeren führen müssen:



Es gelang jedoch weder nach Schotten-Baumann, noch in Pyridinlösung die äußerst schwierig rein zu erhaltende Hydrazinverbindung[1]) zu benzoylieren.

Da hier kein Resultat zu erreichen war, wurden die Hydrazone des Benzils in den Bereich der Untersuchung gezogen. Auch beim Benzil ist ein Kondensationsprodukt mit Benzhydrazid bekannt. Dieser bei 206° schmelzende Körper ist von Curtius und Struve[2]) beschrieben und kann seiner Entstehung nach nicht ringförmig konstituiert sein:



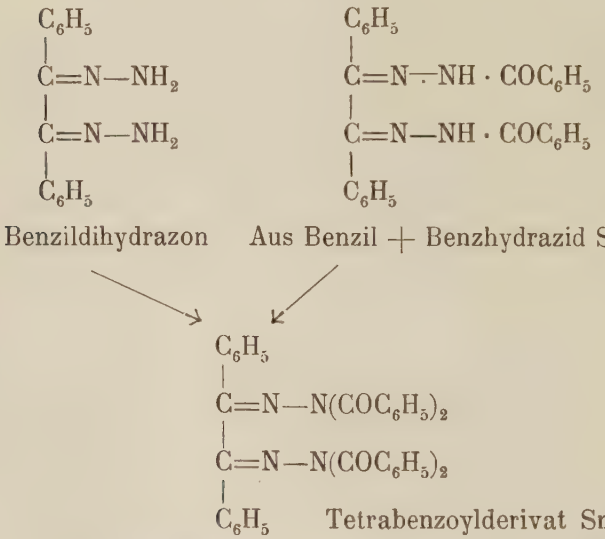
Zu einem identischen, bezw. isomeren Produkt hätte die Einführung zweier Benzoylgruppen in das Benzildihydrazon führen müssen. Eine derartige Verbindung ließ sich aber nicht fassen, indem durch Einwirkung von Benzoylchlorid zu dem im Pyridin gelösten Dihydrazon stets unter er-

[1]) J. pr. **44**, 557.

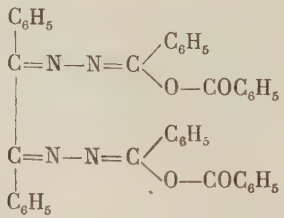
[2]) J. pr. **50**, 307.

schöpfender Benzoylierung ein Tetrabenzoylderivat entstand. Wie die Analyse bestätigte, sind die vier Hydrazinwasserstoffatome des bei 186° schmelzenden Körpers durch die Benzoylgruppe ersetzt. Daher wurde das oben erwähnte, bei 206° schmelzende Benzilbenzhydrazid in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid behandelt.

Dabei wurde dieselbe bei 186° schmelzende Tetrabenzoylverbindung[1]) erhalten; die Mischprobe der auf verschiedenem Wege dargestellten Körper zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

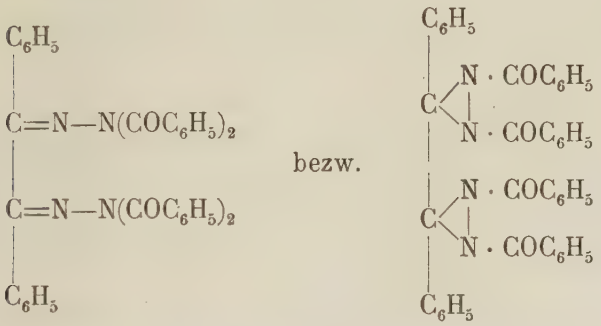


[1]) Diese Verbindung hat übrigens, wie später gezeigt werden wird, sehr wahrscheinlich Enolstruktur:



Die Tatsache, daß durch direkte Benzoylierung der Hydrazinverbindung einerseits und durch Einführung zweier weiterer Benzoylgruppen in das Benzilbenzhydrazid anderseits dasselbe Tetrabenzoylderivat erhalten wurde, darf als Beweis dafür gelten, daß die Hydrazin-Einwirkungsprodukte des Benzils echte Hydrazone und keine Hydraziverbindungen sind.

Zum weiteren Beweis wurde die Spaltung des Tetrabenzoylkörpers mit konz. Salzsäure versucht, in der Erwartung, daß diese an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung einsetzen würde. Dabei hätte asymmetrisches Dibenzoylhydrazin entstehen können, während die Hydrazi-Form ein isomeres, symmetrisches Dibenzoylhydrazin geliefert hätte:



Die Reaktion verlief aber nicht erwartungsgemäß, sondern es wurde unter Abspaltung der Benzoylgruppen Dihydrazon zurückerhalten.

Die oben erwähnte Abhandlung von Staudinger und Kupfer ergibt weitere Belege für die Thielesche Theorie der offenen Struktur der fraglichen Hydrazone und Diazokörper. Staudinger und Kupfer[1]) versuchten

[1]) B 44, 2194.

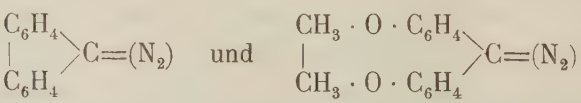
Methylenderivate zu erhalten, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit zwei einwertigen Elementen oder auch mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden wäre; solche Körper sind bekanntlich bisher nicht dargestellt worden.

Durch Zersetzung der weiter unten erwähnten, von den genannten Autoren erhaltenen Diazoverbindung des Fluorenons schien die Möglichkeit gegeben, zu einer derartigen Verbindung zu gelangen:

Dieses Methylenderivat war möglicherweise beständig, konnte sich jedenfalls nicht umlagern. Es zeigte sich jedoch, daß dabei dessen Polymerisationsprodukt, nämlich der Graebesche Kohlenwasserstoff, das Dibiphenylenäthen, gebildet wird.

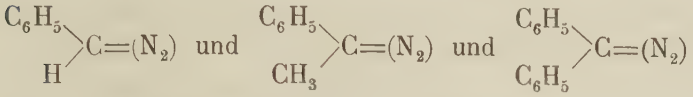
Bei diesen Untersuchungen machten Staudinger und Kupfer Beobachtungen, die an der Berechtigung zu einer unterschiedlichen Formulierung der Hydrazone Zweifel aufkommen ließen, was sie veranlaßte, dieser Frage weiter nachzuforschen.

Sie oxydierten die Hydrazone des Fluorenons und des Dimethoxybenzophenons mit Quecksilberoxyd und erhielten dabei Verbindungen, die, analog den Benzilderivaten, als monomolekular erkannt wurden:



Als diesen in ihren Eigenschaften und Reaktionen ganz ähnlich erwiesen sich die Oxydationsprodukte des Benzal-,

des Acetophenon- und des Benzophenon-Hydrazons, sodaß auch diese als monomolekular anzusehen sind:



Somit würde das Hauptargument für die Hydraziformel von Curtius, nämlich ein verschiedenes Verhalten bei der Oxydation, fortfallen. Es entstehen dabei keine Tetrazoverbindungen, sondern ausschließlich monomolekulare Diazokörper. Deren Reaktionsfähigkeit ist allerdings, wie Staudinger und Kupfer zeigen, sehr verschieden, und zwar je nach der Natur der Substituenten am Kohlenstoffatom, das den Stickstoff trägt. Während die zuletzt angeführten Verbindungen äußerst unbeständig sind, erhöht sich die Haltbarkeit durch den Eintritt negativer Gruppen, wie an den Benzil-, Fluorenon- und Dimethoxyfluorenon-Derivaten zu erkennen ist. Die gleiche Erhöhung der Haltbarkeit durch Anwesenheit negativer Gruppen ist längst bewiesen für anerkannte aliphatische Diazoverbindungen. Man vergleiche die Beständigkeit von Diazomethan, Diazoessigester und Diazomethandisulfosäure.[1])

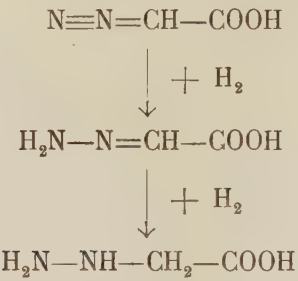
Über die Reaktionsfähigkeit der Hydrazone gegen Carbonyl ist dasselbe zu sagen. Phenyl- und in noch höherem Maße Benzoylgruppen an Stelle von Wasserstoff setzen das Kondensationsvermögen der Hydrazone herab. Auch hier besteht aber der von Curtius angenommene prinzipielle Unterschied nicht.

Staudinger und Kupfer gelangen so zu dem Schluß, daß alle Hydrazone gleich konstituiert sind, und geben

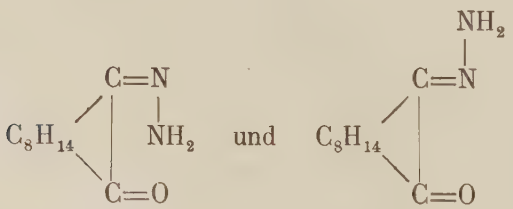
[1]) B 28, 2376.

der Hydrazonformel den Vorzug. Sie nehmen aber an, daß bei der Oxydation zu Diazoverbindungen der Ringschluß erfolgt, ein Vorgang, der, wie schon gesagt, wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Darapsky und Praphakar[1]) sind der Ansicht, daß die von ihnen vorgenommene, glatt verlaufende Reduktion der Diazoessigsäure zu Hydrazinoessigsäure die beste Erklärung findet, wenn man für erstere die Diazoniumformel annimmt:



Forster und Zimmerli[2]) studierten ferner die Derivate des Kampherchinons. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf dieses Diketon entstehen nebeneinander zwei Verbindungen, die als stereoisomere Hydrazone erkannt wurden:



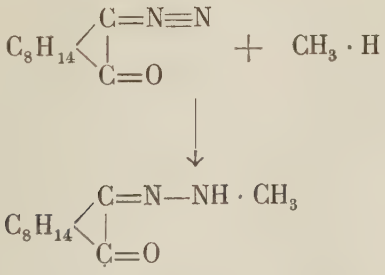
[1]) **45**, 1656.

[2]) J. Ch. Soc. **97** II, 2156.

Sie lassen sich beide mit einem zweiten Molekül Kampherchinon zu Kampherchinonazin, mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung kondensieren. Bei der Oxydation werden sie beide in den gleichen Diazokörper übergeführt, aus dem sie durch Reduktion wieder nebeneinander gewonnen werden können. Diese Oxydierbarkeit zur Diazoverbindung, zu der nach Curtius nur die Hydraziverbindungen befähigt sein sollten, wurde also hier von Forster und Zimmerli bei einem unzweifelhaft echten Hydrazon festgestellt.

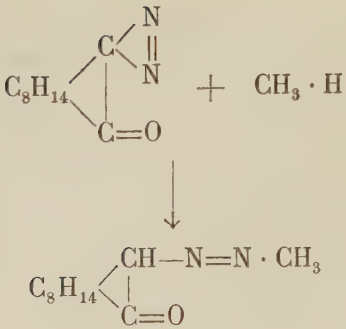
In einer späteren Arbeit haben Forster und Cardwell[1]) die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazokampher und Diazodesoxybenzoin untersucht. Sie erhielten aus Diazokampher und Magnesiummethyljodid das Monomethylhydrazon des Kampherchinons, das sich mit einem aus Kampherchinon und Methylhydrazin hergestellten Produkt als identisch erwies.

Diese Bildung von substituierten Hydrazonen ist nach Forster und Cardwell ein weiterer Beleg für die Diazoniumformel:



Die Hydraziform müßte dagegen zu Azoverbindungen führen

[1]) J. Ch. Soc. **103** I, 861.



Dagegen könnte man, wie Forster und Cardwell[1]) bemerken, einwenden, daß solche Azoverbindungen sich leicht in Hydrazone umlagern würden. Dieser Einwand ist nicht mehr sehr stichhaltig, seit das Azomethan[2]) bekannt ist, das durchaus nicht ohne weiteres in ein Hydrazon übergeht. Anderseits müßte allerdings der Azokörper aus Kampherchinon sich sehr leicht in das Hydrazon umlagern, weil dadurch die Doppelbindung sich zur Carbonyldoppelbindung konjugiert.

Analog dem Diazokampherchinon verhält sich Diazodesoxybenzoin. Forster und Cardwell konnten das durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf diesen Körper erhaltene Produkt mit dem aus Benzil und Methylhydrazin gewonnenen Hydrazon identifizieren.

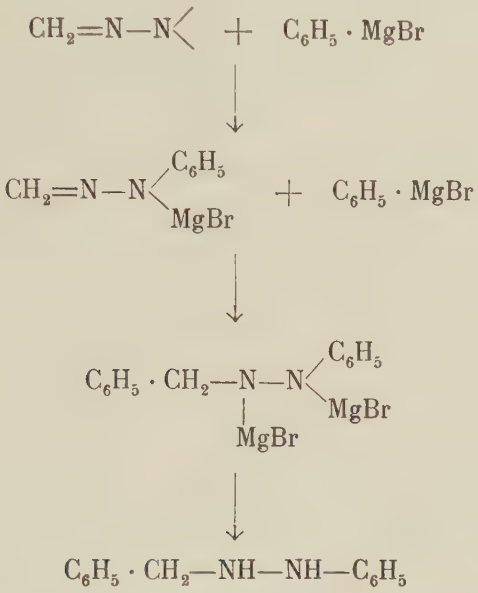
Zu gleicher Zeit und unabhängig von diesen Autoren hat Zerner[3]) die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester untersucht und weiteres Beweismaterial für die offene Formel beigebracht. Zerner erhielt bei der Einwirkung von

[1]) l. c., S. 866.

[2]) B **42**, 2575.

[3]) Monatshefte **34** II, 1609.

Phenylmagnesiumjodid auf Diazomethan das Phenylhydrazon des Benzaldehyds und formuliert diesen Vorgang folgendermaßen:



symmetrisches Phenylbenzylhydrazin, welches durch spontane Oxydation in Benzaldehydphenylhydrazon

$$C_6H_5—CH=N—NH \cdot C_6H_5$$

übergeht.

Gegen die Diazoniumformel macht Zerner allerdings das auch von Forster und Cardwell ausgesprochene Bedenken geltend, daß in ihr ein fünfwertiges Stickstoffatom in einer nicht ionisierbaren Verbindung enthalten ist. Mehr Wahrscheinlichkeit hätte nach Zerners Ansicht die Formulierung

$$CH_2=N—N\diagup\!\!\diagdown$$

für Diazomethan, welche auch die Additionsfähigkeit für

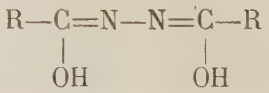
Organomagnesiumverbindungen leicht erklären und die Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Diazokörper im Gegensatz zu denen der aromatischen Reihe treffend zum Ausdruck bringen würde.

Den einzigen auf experimenteller Grundlage beruhenden Einwand gegen die Diazoniumformel haben Hantzsch und Lifschitz[1]) erhoben. Bei der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Diazoessigesters sind die genannten Autoren zu einer Kurve gelangt, die nach ihnen wegen der Ähnlichkeit mit der von echten Azokörpern für die alte Ringformel spricht.

II.

Von Hydrazinen, die mit Säureresten höher substituiert sind, hat man bisher verhältnismäßig nur wenige erhalten, und es ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden, ob in ihnen sämtliche Säurereste direkt an Stickstoff gebunden sind, oder ob nicht vielmehr die Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte als aus der Enolform entstanden aufzufassen sind.

Wie Wieland[2]) angibt, ist anzunehmen, daß die Alkalisalze der sekundären symmetrischen Hydrazine sich von der Di-Enolform



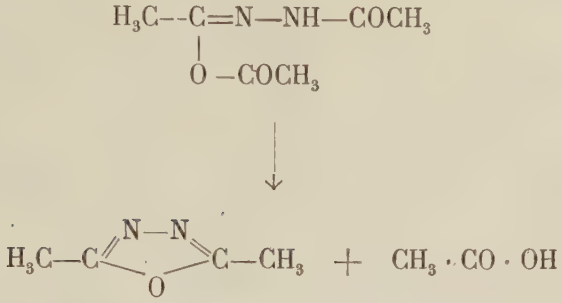
ableiten, da diese Form durch das in ihr enthaltene System der konjugierten Doppelbindungen begünstigt sein dürfte.

---

[1]) B 45, 3022.

[2]) Wieland, Die Hydrazine, p. 185.

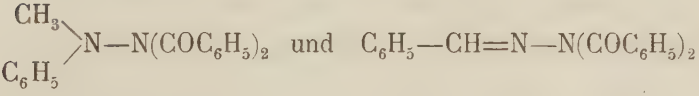
Ebenso wahrscheinlich ist es auch, daß die höheren Acetylderivate des Hydrazins Enolstruktur besitzen. Dafür spricht die Tatsache, daß z. B. Triacetylhydrazin beim Erhitzen in Essigsäure und Dimethylfurodiazol zerfällt:[1])



Ebenso zerfällt die Tetraacetylverbindung in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid.

Die Gewinnung der vollständig benzoylierten Hydrazone des Benzils veranlaßte uns, der Frage nachzuforschen, ob auch diese Verbindungen enolförmig konstituiert sind.

Zunächst wurden durch energische Einwirkung von Benzoylchlorid auf asymmetrisches Methylphenylhydrazin und auf Benzalbenzhydrazid die betreffenden Dibenzoylverbindungen

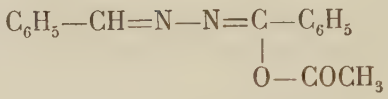


dargestellt.

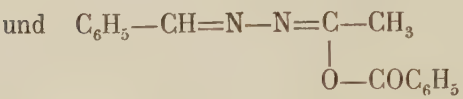
Sodann sollte zur Feststellung der Konstitution zuerst in das Benzalmonobenzoylhydrazin eine Acetylgruppe, dann in das Benzalmonoacetylhydrazin eine Benzoylgruppe

[1]) J. pr. **69**, 147.

eingeführt werden. Liegt die Enolform vor, so mußten zwei Isomere



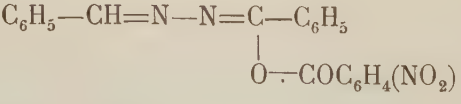
und



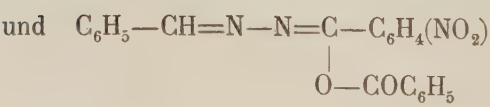
resultieren. Andernfalls waren identische Produkte zu erwarten.

Die Acetylierung des Benzalbenzoylhydrazins gelang durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Dagegen war es aber nicht möglich, das Benzalacetylhydrazin zu benzoylieren. Es wurde nämlich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Pyridin gelöste Benzalacetylhydrazin die Acetyl- durch die Benzoylgruppe verdrängt unter Bildung von Benzalbenzhydrazid. Ebenso verlief die Reaktion, wenn statt Pyridin als Lösungsmittel Chinolin oder Naphtalin verwendet wurde.

Ein anderer Weg führte dagegen zum Ziel. Es gelang, einerseits in das Benzalbenzoylhydrazin eine p-Nitrobenzoylgruppe, anderseits in das Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin eine Benzoylgruppe einzuführen. Auf diese Weise wurden zwei Verbindungen erhalten, die gleiche Zusammensetzung besitzen, und als die beiden Isomeren



und



anzusehen sind. Die Schmelzpunkte dieser beiden ähnlich aussehenden, schön krystallisierenden gelben Körper liegen nahe beieinander, der des ersten bei 173°, der des zweiten bei 168°. Die Mischprobe zeigt eine deutliche Depression des Schmelzpunktes.

Die alkalische Spaltung der beiden Isomeren spricht auch für deren Enolstruktur, indem jeweilen der zuletzt eingeführte, also am Sauerstoff gebundene Säurerest abgespalten wird. Aus dem ersten Isomeren (Sm 173°) wird durch Behandeln mit KOH Benzalbenzoylhydrazin erhalten. Das zweite Isomere (Sm 168°) liefert bei der Spaltung mit KOH zunächst ein bei 251° unter Zersetzung schmelzendes Kaliumsalz des Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazins, aus dem letzteres durch Übergießen mit Salzsäure gewonnen wird.

Experimenteller Teil.

I.

Versuche mit Brenztraubensäure-Derivaten.

Die Brenztraubensäure wurde nach Erlenmeyers[1]) Angaben dargestellt durch Destillation des feingepulverten Gemisches von Weinsäure und Kaliumbisulfat. Simon[2]) gibt hierfür genaue Daten an.

Die Esterifizierung ergibt nach Simon[3]) die besten Ausbeuten durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß des äquimolekularen Gemisches von Brenztraubensäure und absolutem Alkohol. Um den Ester rein zu erhalten, war jedoch mehrmalige Destillation im Vakuum notwendig, wobei jedesmal ein beträchtlicher Teil der angewandten Menge verharzt im Kolben zurückbleibt, so daß die Ausbeute an reinem Ester sehr unbefriedigend ist. Aus 80 g Säure wurden 35 g Ester erhalten.

Kondensation von Brenztraubensäureäthylester mit Hydrazinhydrat.

Zu 6 g Ester wurden unter Eiskühlung langsam 3 g Hydrazinhydrat zugegeben. Es tritt unter starker Erwärmung heftige Reaktion ein. Nach kurzer Zeit er-

[1]) B **14**, 321; vgl. auch A **242**, 269.

[2]) Bull. Soc. Ch. III **13**, 335.

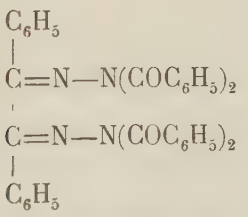
[3]) Bull. Soc. Ch. III **13**, 477.

starrte das Gemisch, nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden 3,2 g des in langen weißen Nadeln krystallisierenden Hydrazons erhalten. Sm 89°.

Bei dem öfters wiederholten Versuch zur Darstellung des Hydrazons gelang es merkwürdigerweise nie mehr, das Reaktionsgemisch zum Krystallisieren zu bringen, obgleich die Versuchsbedingungen und die Reinheit der Agentien genau dieselben waren. In allen Fällen wurde das Gemisch nach einiger Zeit sirupartig dickflüssig und verharzte unter allmählicher Gelbfärbung vollkommen.

Ebenso waren die mit der geringen Menge des erhaltenen Hydrazons angestellten Versuche zur Benzoylierung erfolglos. Sowohl nach Schotten-Baumann, durch Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, als auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den in Pyridin gelösten Körper wurden nur ölige Schmieren erhalten, aus denen kein krystallisierbares Produkt isoliert werden konnte.

Tetrabenzoylderivat des Benzilhydrazons



3 g Benzildihydrazon[1]) werden in 20 g reinem und sorg-

[1]) J. pr. **44**, 183.

fältig getrocknetem Pyridin gelöst. Unter Kühlung versetzt man mit 10 g Benzoylchlorid (mehr als 4 Mol). Nach 24stündigem Stehen gießt man in 250 ccm Wasser, saugt die festgewordene Masse ab und wäscht zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser und dann mit wenig verdünntem Alkohol nach. Aus Toluol, worin in der Wärme leicht löslich, umkrystallisiert, werden hellgelbe Nadeln erhalten, die bei 186° unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1586 g Substanz gaben 0,4448 g CO_2 u. 0,0659 g H_2O
0,1244 g » » 9,3 ccm N bei 17,5° und 710 mm.

II. 0,1910 g » » 0,5372 g CO_2 u. 0,0808 g H_2O
0,1492 g » » 11,8 ccm N bei 18° u. 712 mm.

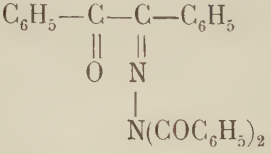
Berechnet für $C_{42}H_{30}O_4N_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 77,03 %	76,49 %	76,71 %
H 4,62 %	4,65 %	4,74 %
N 8,56 %	8,21 %	8,69 %

Benzoylierung von Benzilbenzoylhydrazin.

2 g Benzilbenzoylhydrazin, Sm 206° (dargestellt nach der Vorschrift von Struve)[1]) wurden in 15 g Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 12 Stunden wird in Wasser gegossen und, wie oben angegeben, gereinigt. Aus Toluol Sm 186°. Die Mischprobe mit dem auf anderem Wege dargestellten Tetrabenzoylderivat zeigt den Schmelzpunkt 185°—186°.

[1]) J. pr. **50**, 307.

Dibenzoylderivat des Benzilmonohydrazons.



4,5 g Benzilmonohydrazon,[1]) in 25 g trockenem Pyridin gelöst, werden unter Kühlung mit 8 g Benzoylchlorid (mehr als 2 Mol) versetzt. Nachdem man 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hat einwirken lassen, wird in 200 ccm Wasser gegossen. Die allmählich erstarrende ölige Schmiere wird abgepreßt, mit ammoniakhaltigem Wasser und dann mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen. Man erhält gelblich weiße Nädelchen, die, aus heißem Alkohol mit Petroläther wiederholt gefällt, bei 132°—133° schmelzen.

0,1416 g Subst. gaben 0,3693 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
0,1672 g » » 12,9 ccm N bei 17° und 714 mm.

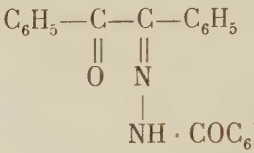
	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_3N_2$	Gefunden:
C	71,39 %	71,13 %
H	6,00 %	6,09 %
N	8,33 %	8,53 %

Benzil + Benzhydrazid (1 Mol).

Struve[2]) hatte aus 1 Mol Benzil und 2 Mol Benzhydrazid das schon erwähnte, bei 206° schmelzende Benzilbenzoylhydrazin erhalten. Analog wurde versucht,

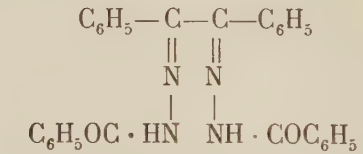
[1]) J. pr. **44**, 176.
[2]) J. pr. **50**, 307.

die eine Carbonylgruppe des Benzils allein zur Kondensation zu bringen, indem nur 1 Mol Benzhydrazid zugegeben wurde. Das noch unbekannte Produkt



hätte dann durch Einführung einer zweiten Benzoylgruppe dasselbe von uns dargestellte Dibenzoylderivat des Benzilmonohydrazons liefern müssen.

Zu diesem Zweck wurden 2,1 g Benzil (1 Mol) mit 1,4 g Benzhydrazid (1 Mol) im geschlossenen Rohr 6 Stunden bis 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt liefert die Hälfte des Benzils unverändert zurück, während die andere Hälfte unter Bildung des von Struve beschriebenen Benzilbenzhydrazids

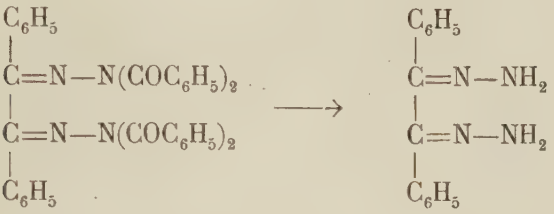


mit dem gesamten Benzhydrazid reagiert hat.

Spaltung des Tetrabenzoylderivates.

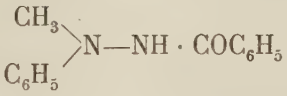
2 g Tetrabenzoylbenzilhydrazon wurden mit 20 ccm ätherhaltiger konz. HCl 6 Stunden in der Kugelmühle gerührt. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit verdünntem Alkohol, der sich unter Aufnahme von Spuren Benzil gelb färbt. Der Rückstand zeigt, aus Alkohol

umkrystallisiert, Eigenschaften und Schmelzpunkt (147°) des Benzildihydrazons. Auch die Mischprobe gibt den Schmelzpunkt 147°.



II.

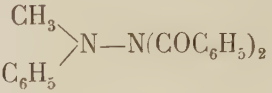
Asymmetr. Methylphenyl-Monobenzoylhydrazin.



2,5 g asymm. Methylphenylhydrazin werden in 15 g Pyridin gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Das Gemisch wird, nachdem es sich abgekühlt hat, in 200 ccm Wasser gegossen; dabei scheidet sich eine gelblich-weiße, flockige Masse ab, die auf der Nutsche mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man 2 g eines bei 153° schmelzenden Körpers, der identisch ist mit dem von Tafel[1]) durch Methylierung des symmetr. Monobenzoylphenylhydrazins dargestellten Methylphenylmonobenzoylhydrazin.

[1]) B **18**, 1743.

Asymm. Methylphenyl-dibenzoylhydrazin.

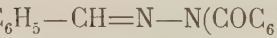


2 g der Monobenzoylverbindung (Sm 153°) werden, in 15 g Pyridin gelöst, mit einem Überschuß (4 g) von Benzoylchlorid versetzt, und das Gemisch 3 Tage stehen gelassen. Dann gießt man in 200 ccm Wasser; nach einigen Stunden scheidet sich eine schmierige, braune Masse ab, die auf der Nutsche mit ammoniakhaltigem Wasser und danach mit wenigem verdünntem Alkohol gereinigt wird. Der Alkohol löst die Schmiere heraus und es hinterbleibt ein gelbliches Krystallpulver. Dies wird in heißem Alkohol gelöst und fällt daraus in hellgelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 165°.

0,2394 g Substanz gaben 0,1193 g H_2O u. 0,6683 g CO_2
0,1200 g » » 9,7 ccm N bei 20,5° u. 714 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$	Gefunden:
C	76,33 %	76,13 %
H	5,49 %	5,57 %
N	8,49 %	8,72 %

Benzaldibenzoylhydrazin.



2 g nach den Angaben von Pinner[1]) dargestelltes Benzalbenzoylhydrazin (Sm 206°) werden in 15 g trockenem

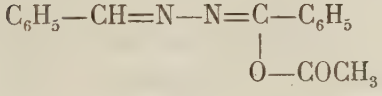
[1]) A **297**, 265.

Pyridin gelöst und mit einem Überschuß von Benzoylchlorid (4 g) versetzt. Nach 24 Stunden wird in Wasser gegossen, und die abgeschiedene Masse wie im vorigen Versuch weiter verarbeitet. Es hinterbleibt ein hellbraunes krystallinisches Pulver. Aus Alkohol erhält man es in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 138°.

0,1547 g Subst. gaben 0,4306 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
0,1265 g Subst. gaben 10,0 ccm N bei 17° und 712 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_2$	Gefunden:
C	76,79 %	75,91 %
H	4,92 %	5,13 %
N	8,54 %	8,72 %

Acetyliertes Benzalbenzoylhydrazin.



8 g Benzalbenzoylhydrazin werden in 80 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man das Gemiseh auf Eis, wobei sich weiße Nadeln abscheiden. Diese werden abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 85°—90°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin und längerem Trocknen der feingepulverten weißen Nädelchen im Exsikkator ist der Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 101°—102°.

0,1484 g Subst. gaben 0,3937 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.
0,1286 g Subst. gaben 12,5 ccm N bei 20,5° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
C	72,15 %	72,35 %
H	5,30 %	5,25 %
N	10,53 %	10,77 %

Benzoylierung des Benzalacetylhydrazins.

$$C_6H_5—CH=N—NH \cdot COCH_3$$

$$\Big\downarrow + \text{Benzoylchlorid}$$

$$C_6H_5—CH=N—NH \cdot COC_6H_5$$

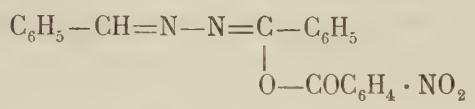
1,5 g nach Angabe von Schöfer und Schwan[1]) hergestelltes Benzalacetylhydrazin wurden in 15 g synthetischem Chinolin gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch in 200 ccm mit 10 ccm konz. H_2SO_4 angesäuertes Wasser gegossen. Es schied sich eine nach längerem Stehen allmählich fest werdende Masse ab, die mit wenig Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sm 206°. Die Mischprobe mit Benzalbenzhydrazid ergab 205° · 206°, also keine Depression des Schmelzpunktes.

0,5 g Benzalacetylhydrazin und 1,5 g Benzoësäureanhydrid wurden in 10 g Naphtalin gelöst und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das Naphtalin mit warmem Äther herausgelöst. Es hinter-

[1]) J. pr. **51**, 185.

bleibt ein weißes Krystallpulver, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe ebenfalls als Benzalbenzhydrazid erweist.

p-Nitrobenzoyl-Benzalbenzoylhydrazin.

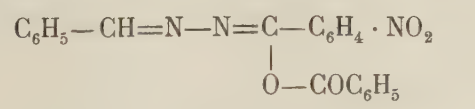


2 g Benzalbenzoylhydrazin und 2 g p-Nitrobenzoylchlorid werden in 20 g Pyridin gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird das Gemisch noch 2 Stunden am Rückfluß bis zum leichten Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in 200 ccm Wasser, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser und krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol. Man erhält schöne gelbe Nadeln vom Sm 173°.

0,1310 g Subst. gaben 0,3227 g CO_2 nnd 0,0448 g H_2O.
0,1381 g Subst. gaben 14,4 ccm N bei 20,5° und 723 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_4N_3$	Gefunden:
C	67,53 %	67,19 %
H	4,05 %	3,83 %
N	11,31 %	11,54 %

Benzoyl-Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin



1,5 g Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin[1]) wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach längerem Stehen wurde in Wasser gegossen. Die nach der beim vorigen Versuch beschriebenen Weise gereinigten, aus Alkohol mehrmals umkrystallisierten gelben Nadeln schmelzen bei 168°. Der Schmelzpunkt der Mischprobe mit dem Derivat vom Sm 173° liegt bei 157°—160°.

0,2125 g Subst. gaben 0,5125 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,2310 g Subst. gaben 22,3 ccm N bei 14° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_4N_3$	Gefunden:
C	67,53 %	67,31 %
H	4,05 %	4,30 %
N	11,31 %	11,27 %

Spaltung der beiden Isomeren mit Alkali.

0,2 g des ersten Isomeren (Sm 173°) wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 4 ccm KOH (1 : 1) geschüttelt und gelinde erwärmt. Der Ätherauszug wird mit verdünnter HCl, dann mit Wasser gewaschen, und getrocknet. Nach dem Eindunsten wird Benzalbenzhydrazid erhalten, das durch Schmelzpunkt (206°) und Mischprobe (205°—206°) indentifiziert wird.

0,2 g des zweiten Isomeren (Sm 168°) wird in Alkohol gelöst und mit 4 ccm KOH (1 : 1) versetzt. Bald scheiden

[1]) J. pr. **51**, 168.

sich schöne rote Krystalle ab, die unter Zersetzung bei 251° schmelzen. Mit verdünnter HCl übergossen, verschwindet die rote Farbe und es bleibt ein reines krystallisiertes Pulver zurück. Sm 246°—248°. Die Mischprobe mit Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin zeigt denselben Schmelzpunkt. Im angesäuerten Filtrat wird Benzoësäure nachgewiesen.

Lebenslauf.

Geboren am 10. Februar 1889 als Sohn des Herrn Eduard v. Sinner, schweizerischer Staatsangehöriger protestantischer Konfession, besuchte ich vom Frühjahr 1895 bis Herbst 1906 das Freie Gymnasium in Bern. Nach abgelegtem Abiturium studierte ich vom Winter 1906/07 ab in München, Bern und Heidelberg Chemie und arbeitete vom Herbst 1909 an, wo ich das Verbandsexamen ablegte, unter Leitung von Herrn Professor Dr. Thiele am chemischen Institut der Universität Straßburg.

Bei Kriegsausbruch meldete ich mich als Kriegsfreiwilliger und war an der Front, bis ich im Mai 1915 infolge eines im Felde erworbenen schweren Herz- und Lungenleidens entlassen werden mußte. Nachdem sich meine Gesundheit etwas gebessert hatte, konnte ich im Sommer 1916 den Abschluß meiner Arbeiten vornehmen.